

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-052910

(43)Date of publication of application : 07.03.1991

(51)Int.Cl.

C08F265/06

(21)Application number : 01-186043

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1989

(72)Inventor : TSURUTA GENICHI
NAKAYAMA SHINICHI

(54) ACRYLIC POLYMER WITH MULTILAYERED STRUCTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title polymer having a specified granular size and capable of giving acrylic resin compositions excellent in transparency, impact resistance, temperature dependency for haze, etc., made up of each specific innermost rigid layer polymer, flexible layer polymer and outermost rigid layer polymer.

CONSTITUTION: The objective polymer made up of (A) an innermost rigid layer polymer prepared by polymerization of a mixture of (1) 80-99 pts.wt. of methyl methacrylate, (2) 1-20 pts.wt. of a 1-8C alkyl acrylate and (3) a polyfunctional crosslinking agent and/or (4) a polyfunctional grafting agent, (B) a flexible layer polymer prepared by polymerization of a mixture of (5) 75-90 pts.wt. of a 4-8C alkyl acrylate, (6) 25-10 pts.wt. of an aromatic vinyl compound and 0-5 pts.wt. of the component (8) and/or 0.05-5 pts.wt. of the component (4) in the presence of the polymer A, and (C) an outermost rigid polymer prepared by polymerization of a mixture of 80-99 pts.wt. of the component (1) and 1-20 pts.wt. of the component (2) in the presence of the components A and B. The present polymer is 0.2-0.4, m in average granular size and 0.05-0.6 in the crosslinking index of the polymer A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-52910

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)3月7日

C 08 F 265/06

MQM

7142-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 多層構造アクリル系重合体

⑯ 特 願 平1-186043

⑰ 出 願 平1(1989)7月20日

⑱ 発 明 者 鶴 田 殿 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 中 山 伸 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

多層構造アクリル系重合体

2. 特許請求の範囲

(a) メチルメタクリレート80～99重量部、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート1～20重量部、多官能性架橋剤および／または多官能性グラフト剤からなる単量体混合物を重合して得られる最内硬質層重合体、

(b) 上記最内硬質層重合体存在下に、アルキル基の炭素数が4～8のアルキルアクリレート75～90重量部、芳香族ビニル化合物25～10重量部、多官能性架橋剤0～5重量部および多官能性グラフト剤0.05～5重量部からなる単量体混合物を重合して得られる軟質層重合体、

(c) 上記最内硬質層および軟質層からなる重合体の存在下に、メチルメタクリレート80～99重量部、アルキル基の炭素数が1～8であるアルキルアクリレート1～20重量部からなる単量体混合物を重合して得られる最外硬質層重合

体からなり、

(d) 平均粒子径が0.2～0.4 μ mであって、

(e) 最内硬質層重合体の架橋指数が0.05～0.6である多層構造アクリル系重合体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、多層構造アクリル系重合体に関するものであって、さらに詳しくは、熱可塑性アクリル樹脂とブレンドして、透明性、耐衝撃性およびヘイズの温度依存性に優れた熱可塑性アクリル樹脂組成物を得るために用いられる多層構造アクリル系重合体に関するものである。

〔従来の技術〕

一般に熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良する手段として、いわゆるエラストマー成分を導入する方法が行われている。そのような方法の一つとして、ジエン系エラストマーの導入が一般的であるが、ジエン系エラストマーは耐候性に極めて劣るため屋外用途に対する方法としては適当でない。

耐候性を低下させることなく耐衝撃性を付与す

るために、アクリル系エラストマーの導入が種々検討されている。特にアクリル系エラストマーとして、多層構造を有するアクリル系重合体を用いた例が多数提案されている。

例えば、3層もしくは4層以上の多層構造重合体と熱可塑性重合体とのブレンドによって透明性を損なわずに耐衝撃性を改良したもの（特公昭55-27576号）、3層構造を基本とし、かつこれらの各層間にほぼ定率で変化する濃度勾配をもった中間層を有するもの（特公昭58-1694号、特公昭59-36645号）、3層構造を基本とし、中央軟質層と最外層の間に1層以上の中間層を有するもの（特公昭59-36646号、特公昭63-8983号）、軟-硬-軟-硬の4層構造を有するもの（特公昭62-41241号）などが提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

このように、これまでアクリル樹脂が持つ好ましい特性を保持したままでもその他の欠点を改良する目的で、多層構造を有するアクリル系重合体に関する多くの提案がなされてきた。しかしながら

これらの方法は、耐応力白化性の改良に関しては確かに効果が認められるものの、透明性、耐衝撃性、ヘイズの温度依存性に関しては、なお十分に満足しうるものではなかった。

本発明の目的は、このような従来の多層構造アクリル系重合体の有する欠点を改良し、アクリル樹脂本来の優れた透明性、流動加工性を有する上に耐衝撃性に優れ、ヘイズの温度依存性の低減されたアクリル樹脂組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、耐衝撃性アクリル樹脂組成物の透明性、耐衝撃性を改良するために鋭意検討を重ねた結果、特定の多層構造アクリル系重合体を用いることによって前記の目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

- (a) メチルメタクリレート80～99重量部、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート1～20重量部、多官能性架橋剤および／または多官能性グラフト剤からなる単量体混合

物を重合して得られる最内硬質層重合体、

- (b) 上記最内硬質層重合体存在下に、アルキル基の炭素数が4～8のアルキルアクリレート75～90重量部、芳香族ビニル化合物25～10重量部、多官能性架橋剤0～5重量部および多官能性グラフト剤0.05～5重量部からなる単量体混合物を重合して得られる軟質層重合体、

- (c) 上記最内硬質層および軟質層からなる重合体の存在下に、メチルメタクリレート80～99重量部、アルキル基の炭素数が1～8であるアルキルアクリレート1～20重量部からなる単量体混合物を重合して得られる最外硬質層重合体からなり、

- (d) 平均粒子径が0.2～0.4 μ mであって、

- (e) 最内硬質層重合体の架橋指数が0.05～0.6である多層構造アクリル系重合体、

に関するものである。

本発明における多層構造アクリル系重合体はメチルメタクリレート、アルキル基の炭素数が1～8であるアルキルアクリレート、芳香族ビニル単

量体と多官能性架橋剤および／または多官能性グラフト剤から成る多層構造アクリル系重合体である。

本発明における多層構造アクリル系重合体は逐次多段重合によって製造されるが、重合方法としては乳化重合法を用いるのが望ましい。しかし、特にこれに限定されることは無く、乳化重合後、最外層重合時に懸濁系へ転換させる乳化懸濁重合法によっても製造しうる。

ここで、アルキル基の炭素数が1～8であるアルキルアクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられるがn-ブチルアクリレートが好ましく用いられる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレンおよび置換スチレン誘導体が挙げられ、スチレンが好ましい。

多官能性架橋剤としては、ジビニル化合物、ジアリル化合物、ジアクリル化合物、ジメタクリル化合物などの一般に知られている架橋剤が使用で

きるが、ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量200～600）が好ましく用いられる
また、多官能性グラフト剤としては、異なる官能基を有する多官能性単量体、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸のアリルエステル等が挙げられ、アリルメタクリレートが好ましく用いられる。

本発明の多層構造アクリル系重合体の平均粒子径は0.2～0.4 μ mであり、0.25～0.35 μ mが好ましい。平均粒子径が0.2 μ m未満の場合には、耐衝撃性に劣り、0.4 μ mを超える場合には、透明性に劣るものしか得られない。

本発明の多層構造アクリル系重合体における最内硬質層重合体の架橋指数は0.05～0.6であり、好ましくは、0.1～0.4である。架橋指数が0.05未満の場合、および、0.6を超える場合には、耐衝撃性に劣る。このように最内硬質層の性質が熱可塑性アクリル樹脂組成物の耐衝撃性に大きな影響を及ぼすことは、従来の技術からはとうてい予想出来ないことである。

を逐次添加して反応させることによって該重合体を形成するのが可能な、いわゆるシード重合法を用いることが有利である。この際、第2層目以降の重合を行う場合に、新たな粒子が生成しないような条件を選ぶ必要があるが、これは用いる乳化剤の量を臨界ミセル濃度未満にすることによって実現することができる。また新たな粒子生成の有無は、電子顕微鏡による観察によって確認することができる。

乳化重合に用いられる乳化剤については、特に制限は無く、従来慣用されているものの中から任意のものを選ぶことができる。例えば、長鎖アルキルカルボン酸塩、スルホコハク酸アルキルエステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。

また、この際用いられる重合開始剤については特に制限は無く、通常用いられている水溶性の過硫酸塩、過ホウ酸塩などの無機系開始剤を単独で或は亜硫酸塩、チオ硫酸塩などを併用してレドックス開始剤系として用いることもできる。さらに

架橋指数は、メチルメタクリレート80～99重量部、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート1～20重量部からなる単量体混合物を重合して最内硬質層重合体を形成する際に、該混合物中の多官能性架橋剤および／または多官能性グラフト剤の種類と量を選ぶことによって、制御しうる。即ち、多官能性架橋剤および／または多官能性グラフト剤の量を増すと、架橋指数は大きくなる。また、多官能性架橋剤および／または多官能性グラフト剤の種類を変えても、架橋指数は変化する。ここで多官能性架橋剤および多官能性グラフト剤としては先に挙げたものが用いられる。

本発明の多層構造アクリル系重合体の製造には先に述べたように乳化重合法を用いることが有利であるが、各層の重合体又は共重合体を形成させるための適切な重合温度は、各層とも30～120℃、好ましくは、50～100℃の範囲で選ばれる。さらに、このような多層構造重合体を形成させるためには、各単量体或は単量体混合物

油溶性の有機過酸化物／第1鉄塩、有機過酸化物／ソジウムスルホキシレートのようなレドックス開始剤系も用いることができる。

このような重合方法によって得られる多層構造アクリル系重合体は、ポリマーラテックスの状態から公知の方法によって、塩析、洗浄、乾燥等の処理を行うことにより、粒子状固形物として得られる。

本発明の多層構造アクリル系重合体を熱可塑性アクリル樹脂と熔融混練することによって、熱可塑性アクリル樹脂組成物を製造することができる。ここで用いる熱可塑性アクリル樹脂は、公知の重合方法、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などのいずれの方法で得られたものでも良い。

多層構造アクリル系重合体の該組成物における比率は2～80重量部が好ましく、2重量部未満の場合は、耐衝撃性が不足し、80重量部を超える場合には、色調に劣るものしか得られない。

アクリル樹脂組成物を製造するために混練する

原に、安定剤、滑剤、染料、顔料等を必要に応じて添加することができる。

このようにして得られたアクリル樹脂組成物を射出成形又は押出成形することにより、透明性、耐衝撃性に優れ、ヘイズの温度依存性の低減された成形品を得ることができる。

さらに、本発明の多層構造アクリル系重合体はメチルメタクリレート以外のアルキルメタクリレート、スチレン、スチレン誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の単独あるいは共重合体、さらに、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル等とブレンドして用いることもできる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。なお、実施例・比較例における測定は以下の方法もしくは測定機器を用いて行った。

I z o d 衝撃強度；ASTM D256

ヘイズ；積分球式ヘイズメーターを使用して、

し、5℃、23000rpmで1時間遠心分離した。上澄み液をデカンテーションして除いた後、新たにメチルエチルケトン30ccを加え25℃で1時間間振とうし、5℃、23000rpmで1時間遠心分離した。上澄み液を除き重量を秤量した(W₁)。その後100℃で6時間真空乾燥し残留物の重量を秤量した(W₂)。次式により、架橋指数を算出した。

$$\text{架橋指数} = \frac{W_2}{W_1 - W_2}$$

また、実施例及び比較例において用いた略号は以下の化合物を示す。

MMA；メチルメタクリレート

BA；n-ブチルアクリレート

St；スチレン

MA；メチルアクリレート

ALMA；アリルメタクリレート

PEGDA；ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量200又は600）

n-OM；n-オクチルメルカブタン

厚さ3mmの試験片の23℃及び70℃におけるヘイズを測定した。結果を下記の記号で示した。

◎	ヘイズ	5%未満
○	"	5%以上、10%未満
△	"	10%以上、20%未満
×	"	20%以上

平均粒子径；多層構造アクリル系重合体のラテックスをサンプリングして、固形分50ppmになるように水で希釈し、分光光度計を用いて波長550nmでの吸光度を測定した。この値から、透過型電子顕微鏡写真よりラテックス粒子径を計測したサンプルについて同様に吸光度を測定して作成した検量線を用いて、平均粒子径を求めた。

架橋指数；最内硬質層の重合が完結した時に、ラテックスをサンプリングし、塩析・洗浄・乾燥してパウダー状の最内硬質層重合体を得た。この重合体約2gにメチルエチルケトン30ccを加え、25℃で12時間浸漬後、1時間振とう

HMBT；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

実施例1

内容積10ℓの還流冷却器付反応器に、イオン交換水6860cc、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム13.7gを投入し、250rpmの回転数で攪拌しながら、窒素雰囲気下75℃に昇温し、酸素の影響が事実上無い状態にした。過硫酸アンモニウム0.22gを添加した後、MMA746g、BA10g、HMBT0.23g及びALMA0.38gからなる混合物(Ⅱ-1)のうち30%を一括添加し、その直後から残りの70%を20分間かけて連続的に添加し、添加終了後さらに60分間保持した。

こうして得られた最内硬質層重合体のラテックスを400g採取し、塩析・洗浄・乾燥したポリマーの架橋指数を測定したところ0.2であった。

次に、過硫酸アンモニウム0.96gを添加した後BA990g、St232g、HMBT0.37g、ALMA25.9gからなる混合物(Ⅱ-2)を130

分間かけて連続的に添加し、添加終了後さらに180分間保持した。

次に、過硫酸アンモニウム0.29gを添加した後MMA 711g、BA 9g、HMBT 0.22g及びn-OM 1.44gからなる混合物(Ⅱ-3)を40分間かけて連続的に添加し、添加終了後さらに60分間保持した。次いで、95℃に昇温し60分間保持した。

このようにして得られたラテックスを、少量採取し、吸光度法により平均粒子径を求めたところ0.25 μ mであった。

残りのラテックスを3重量%硫酸ナトリウム温水溶液中へ投入して、塩析・凝固させ、次いで、脱水・洗浄を繰り返したのち乾燥し、多層構造アクリル系重合体(Ⅱ)を得た。

この多層構造アクリル系重合体(Ⅱ)30重量部とMMA/MA共重合体(Ⅰ)[MMA/MA=97.5/2.5重量比、 $\eta_{sp}/C=0.54$ dl/g(0.30g/dlクロロホルム溶液、25℃)]70重量部とをヘンシェルミキサーにて20分間混合

した後、30mmベント付2軸押出機(ナカタニ機械製、A型)を用いて240℃にてペレット化した。得られたペレットをインラインスクリーン射出成形機(東芝機械製、IS-75S型)を用いて成形度250℃、射出圧力900kgf/cm²、金型温度50℃の条件で所定の試験片を作製し、物性測定を行った。

得られた樹脂組成物は、透明性、ヘイズの温度依存性に優れ、かつ耐衝撃性も良好であった。結果を表-1に示す。

実施例2

実施例1において、(Ⅱ-1)を構成する混合物におけるALMA量を0.76gとした以外は実施例1と全く同様にして実施した。結果を表-1に示す。

実施例3

実施例1において、(Ⅱ-1)を構成する混合物におけるALMA量を1.89gとした以外は実施例1と全く同様にして実施した。結果を表-1に示す。

実施例4

実施例1において、(Ⅱ-1)を構成する混合物をMMA 1243g、BA 17g、HMBT 0.38g及びALMA 1.26gとした以外は実施例1と全く同様にして実施した。結果を表-1に示す。

実施例5

実施例1において、イオン交換水を5830mlジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムを11.7g、(Ⅱ-1)を構成する混合物をMMA 2244g、BA 22g、HMBT 0.52g及びALMA 0.86gとし、その80%の連続添加時間を40分間とし(Ⅱ-2)を構成する混合物をBA 841g、St 197g、HMBT 0.31g及びALMA 22.0gとし、(Ⅱ-3)を構成する混合物をMMA 604g、BA 8g、HMBT 0.19g及びn-OM 1.84gとした以外は、実施例1と全く同様にして実施した。結果を表-1に示す。

比較例1

実施例1において、(Ⅱ-1)を構成する混合物にALMAを使用しない以外は実施例1と全く

同様にして実施した。結果を表-1に示す。

比較例2

実施例1において、(Ⅱ-1)を構成する混合物におけるALMA量を15.1gとした以外は実施例1と全く同様にして実施した。結果を表-1に示す。

比較例3

実施例1において、(Ⅱ-1)の一部を一括添加とせず、60分間かけて連続添加し、(Ⅱ-2)を構成する混合物をBA 990g、St 232g、HMBT 0.37g、ALMA 13.0g及びPEGDA 1.59gとした以外は実施例1と全く同様にして実施した。結果を表-1に示す。

このように、本発明の範囲を逸脱した場合には耐衝撃性、透明性、ヘイズの温度依存性に優れた組成物を得ることができない。

〔発明の効果〕

本発明によれば、従来の多層構造アクリル系重合体が有する欠点を改良し、アクリル樹脂本来の優れた透明性や成形加工性を有する上に、耐衝撃

性、及びヘイズの温度依存性に優れたアクリル樹脂組成物を提供することができる。

表 1

	平均粒子径 (μm)	最内硬質層 架橋指数	アイソット 衝撃強度 ($\text{Kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	ヘイズ (%)	
				23℃	70℃
実施例 1	0.25	0.2	5.1	●	○
実施例 2	0.25	0.3	5.0	●	○
実施例 3	0.25	0.8	4.3	●	○
実施例 4	0.27	0.2	5.2	●	○
実施例 5	0.29	0.3	5.3	●	○
比較例 1	0.25	0	3.2	●	△
比較例 2	0.24	1.0	2.2	●	○
比較例 3	0.45	0.2	5.4	○	×

記号	ヘイズ
●	5%未満
○	5%以上、10%未満
△	10%以上、20%未満
×	20%以上

手 続 補 正 書 (自 発)

平成 2 年 1 月 2 3 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 1 8 6 0 4 3 号

2. 発明の名称

多層構造アクリル系重合体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役 弓 倉 礼 一



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書第 17 頁第 1 ～ 第 5 行の「実施例 4 ～ 表 - 1 に示す。」までを削除する。
- (2) 明細書第 17 頁第 6 行の「実施例 5」を「実施例 4」に補正する。
- (3) 明細書第 20 頁の表 - 1 を下記のように補正する。

以上

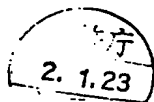


表 - 1

	平均粒子径 (μm)	最内硬質層 架橋指数	アイゾット 衝撃強度 ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	ヘイズ (%)	
				23℃	70℃
実施例 1	0.25	0.2	5.1	◎	○
実施例 2	0.25	0.3	5.0	◎	○
実施例 3	0.25	0.6	4.3	◎	○
実施例 4	0.29	0.2	5.3	◎	○
比較例 1	0.25	0	3.2	◎	△
比較例 2	0.24	1.0	2.2	◎	○
比較例 3	0.45	0.2	5.4	○	×

記 号	ヘイズ
◎	5%未満
○	5%以上、10%未満
△	10%以上、20%未満
×	20%以上